



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103210120 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201180049843. 5

*E21B 41/02*(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/903, 790 2010. 10. 13 US

US 2007/0254817 A1, 2007. 11. 01, 权利要求 1-23.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 15

US 2009/0078153 A1, 2009. 03. 26, 说明书第 10-24, 32-41 段实施例 1.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/054148 2011. 09. 30

GB 2462389 A, 2010. 02. 10, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/050984 EN 2012. 04. 19

WO 2007/112967 A1, 2007. 10. 11, 第 2 页 15-23 行, 第 14 页第 4 行至第 15 页第 18 行.

(73) 专利权人 国民油井华高有限公司

地址 美国得克萨斯州

WO 2010/057667 A1, 2010. 05. 27, 全文.

Dmitry G. Shchukin et al.. Self-repairing Coatings Containing Active Nanoreservoirs. *《small》*. 2007, 第 3 卷 (第 6 期), 926-943.

审查员 原霞

(72) 发明人 狄普缇·R·塞特勒

斯特凡·M·布塔克

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张颖 谢丽娜

(51) Int. Cl.

*G23F 11/00*(2006. 01)

*C09K 8/54*(2006. 01)

*C09D 5/08*(2006. 01)

*C10M 171/06*(2006. 01)

*B82Y 30/00*(2006. 01)

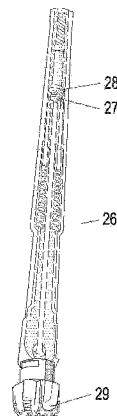
权利要求书2页 说明书10页 附图10页

(54) 发明名称

可释放的腐蚀抑制剂

(57) 摘要

本发明包括组合物和供应腐蚀抑制剂的方法, 所述方法包括: 放置结合于纳米结构载体的腐蚀抑制剂; 将含有所述腐蚀抑制剂的纳米结构载体放置在某一位置处, 并且所述纳米结构载体能够释放所述腐蚀抑制剂。



1. 向井下金属部件供应腐蚀抑制剂的方法,所述方法包括:  
在井下工具上形成被构造为插入件的纳米结构载体;  
用腐蚀抑制剂浸渍纳米结构载体,其中所述腐蚀抑制剂被包含在所述插入件的基质内;  
将插入件放置在与所述井下金属部件相邻的环境中;以及  
从插入件的基质内释放腐蚀抑制剂到与井下金属部件相邻的环境中。
2. 权利要求 1 的方法,其中纳米结构载体包括具有纳米孔隙率的材料,所述具有纳米孔隙率的材料由选自如下的至少一种材料组成:高岭石、埃洛石、纤蛇纹石、蒙脱石、锂蒙脱石、贝得石、皂石、白云母、金云母、滑石、叶腊石、蛭石、绿泥石、碳黑、碳纳米管、碳纳米芽、碳纳米角、富勒烯、聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚氧四亚甲基氧对苯二甲酰、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚砜、聚芳酯、环氧树脂、聚苯醚树脂、金属羟基氧化物及其组合。
3. 权利要求 1 的方法,其中腐蚀抑制剂包含至少一种选自如下的成分:碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、铬酸盐、钼酸盐、钒酸盐、含有选自氮、硫、磷和氧的杂原子的有机分子、邻氨基苯甲酸、硫醇、有机磷酸酯、有机羧酸酯、有机阴离子、有机阳离子及其组合。
4. 权利要求 1 的方法,其中释放腐蚀抑制剂包括将纳米结构载体暴露于选自如下的至少一种机械条件:冲击、表面搅动、磨损、剪切、载体结构中的变化、及其组合。
5. 权利要求 1 的方法,其中从插入件的基质内释放腐蚀抑制剂包括在与井下金属部件相邻的环境中发生条件的至少一个变化后使腐蚀抑制剂释放,所述变化选自:压力变化、温度变化、pH 变化、化学变化及其组合。
6. 权利要求 1 的方法,其中从插入件的基质内释放腐蚀抑制剂到与井下金属部件相邻的环境中包括控制腐蚀抑制剂的释放。
7. 权利要求 6 的方法,其中控制腐蚀抑制剂的释放包括由本领域的工作人员按需释放。
8. 向井下金属部件供应腐蚀抑制剂的方法,所述方法包括:  
形成被构造放置在井下工具内的弹性部件,其中所述弹性部件包括分散在弹性体的整个基质内的含有腐蚀抑制剂的纳米结构载体,以及其中所述纳米结构载体内浸渍有腐蚀抑制剂;  
将弹性部件放置在与井下金属部件相邻的环境中;以及  
从弹性部件释放腐蚀抑制剂到与井下金属部件相邻的环境中。
9. 权利要求 8 的方法,其中形成弹性部件包括形成具有纳米结构载体的弹性部件,所述纳米结构载体具有纳米孔隙率。
10. 权利要求 8 的方法,其中用腐蚀抑制剂浸渍纳米结构载体包括用结合纳米结构载体的腐蚀抑制剂浸渍纳米结构载体。
11. 权利要求 8 的方法,其中弹性部件被构造来响应选自如下的条件释放腐蚀抑制剂到与井下金属部件相邻的环境中:冲击、表面搅动、磨损、剪切、压力变化、温度变化、pH 变化、化学变化及其组合。
12. 权利要求 11 的方法,其中构造弹性体释放腐蚀抑制剂到与井下金属部件相邻的环境中包括控制腐蚀抑制剂的释放。

13. 权利要求 12 的方法,其中控制弹性体释放腐蚀抑制剂到与井下金属部件相邻的环境中包括由本领域的工作人员按需释放。

14. 腐蚀抑制剂设备,其包括:

纳米结构载体,所述纳米结构载体被构造为放置在油田工具上或包埋在油田工具内;  
以及

浸渍在载体中的腐蚀抑制剂,

其中纳米结构载体被构造为在纳米载体经历磨损后释放腐蚀抑制剂到与油田工具相邻的环境中。

15. 权利要求 14 的设备,其中纳米结构载体包括聚合物部件和纳米材料部件。

16. 权利要求 15 的设备,其中聚合物部件包含至少一种选自如下的聚合物材料:聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚氧四亚甲基氧对苯二甲酰、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚砜、聚芳酯、环氧树脂、聚苯醚树脂及其组合。

17. 权利要求 15 的设备,其中纳米材料部件包含至少一种选自如下的纳米材料:高岭石、埃洛石、纤蛇纹石,蒙脱石、锂蒙脱石、贝得石、皂石、白云母、金云母、滑石、叶腊石、蛭石、绿泥石、碳黑、碳纳米管、碳纳米芽、碳纳米角、富勒烯及其组合。

18. 权利要求 15 的设备,其中纳米材料部件至少是一种纳米粘土。

19. 权利要求 15 的设备,其中纳米材料部件占 0.5wt%至 30wt%的浓度。

20. 权利要求 14 的设备,其中油田工具选自钻头、转子、定子、马达、泵、驱动轴组件、旁通阀、轴承组件、防喷器、封隔器、钻杆、管道、套管、完井工具、采油工具、打捞工具、搅拌器、稳定器、扶正器及其组合。

21. 权利要求 14 的设备,其中腐蚀抑制剂包含至少一种选自如下的成分:碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、铬酸盐、钼酸盐、钨酸盐、含有选自氮、硫、磷和氧的杂原子的有机分子、邻氨基苯甲酸、硫醇、有机膦酸酯、有机羧酸酯、有机阴离子、有机阳离子及其组合。

22. 权利要求 14 的设备,其中纳米结构载体还被构造来响应与油田工具相邻的环境中的条件以释放腐蚀抑制剂到与所述工具相邻的环境中。

23. 权利要求 22 的设备,其中与油田工具相邻的环境中的条件包括至少一种选自以下的条件:冲击、表面搅动、磨损、剪切、压力变化、温度变化、pH 变化、化学变化及其组合。

24. 权利要求 14 的设备,其中载体还包括弹性体。

25. 权利要求 14 的设备,其中载体还包括至少一种选自如下的构造:结合于一件设备的设备包覆层、设备插入件、设备囊状体、或其组合。

## 可释放的腐蚀抑制剂

### 技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及在腐蚀性环境中使用的腐蚀抑制剂。本发明的实施方式总体上涉及材料和它们的使用方法,所述方法根据命令或以预定方式释放一种或多种类型的腐蚀抑制剂。

### 背景技术

[0002] 油田作业通常涉及使用机械设备,诸如泵和马达。该设备通常由金属物质制成,并需要维护以持续正常运行。在石油和天然气钻探和生产的过程中,该机械设备可能处在井下和海底环境中。这些环境通常为腐蚀性环境。该种腐蚀性环境致使包括马达和泵在内的机械设备的腐蚀,这会引发它们发生故障。

[0003] 腐蚀会在油田作业中引起问题。腐蚀能够提高钻探和生产成本。腐蚀能够引起钻探停工,这导致成本增加。为了克服这些成本和延迟,已经使用具有硬化涂层例如碳化钨的机械设备来提供增强的耐腐蚀性和耐磨损性。然而,由于这些涂层的成本升高,所以该领域中只有一小部分的机械设备具有这种涂层。

[0004] 已经使用腐蚀抑制剂来遏制或防止腐蚀。某些腐蚀抑制剂包括表面活性剂,所述表面活性剂已被用于抑制腐蚀或改善某些有机腐蚀抑制剂系统的性能。许多油井产生具有高水含量的混合物,因此,已使用脂肪酸和多种表面活性剂两者来配制常规的油溶性混合物。

[0005] 然而,这种方法已被证明其范围是有限的。使用足够的表面活性剂来使油溶性分子变成水溶性,具有显著降低的成膜性和膜持久性,导致腐蚀抑制剂容易从金属上洗掉,留下未受保护的金属。此外,这些抑制剂在井下条件下具有乳化的倾向,导致对于用户而言的重大问题。虽然已经发现这些抑制剂在石油和天然气管道中存在有限用途,但是尚未证明当在产油井的典型环境下利用这些抑制剂时,它们可成功地抑制腐蚀。

[0006] 另外,油田环境中的腐蚀可能在特定时间始于特定的一件设备上的特定位置。然而,油田技术人员可能无法获得关于何时何地可能开始腐蚀的这种信息。这种延迟使得腐蚀进展,导致对该领域的机械设备的更大损害。

[0007] 鉴于上述情况,希望具有一种改进的递送系统,所述递送系统在特定位置供应足够量的腐蚀抑制剂,以便在早期阶段停止或遏制腐蚀。还希望供应一种腐蚀抑制剂,所述腐蚀抑制剂在产油井的典型环境下会成功地遏制或防止腐蚀。

### 发明内容

[0008] 在实施方式中,向金属供应腐蚀抑制剂的方法包括将腐蚀抑制剂与纳米结构载体组合(本文中将该组合称为“腐蚀抑制剂/纳米结构载体组合”)。在本文中使用时,术语“组合”是指通过本领域技术人员已知的任何适当的相互作用将两种或更多种实体合并。这种相互作用包括但不限于吸附(化学吸附和物理吸附)、化学键合和静电相互作用。

[0009] 在另一种实施方式中,向金属供应腐蚀抑制剂的方法包括将腐蚀抑制剂/纳米结

构载体组合与金属相邻放置,其中所述腐蚀抑制剂 / 纳米结构载体组合能够释放腐蚀抑制剂。在一些实施方式中,所述方法还包括将腐蚀抑制剂结合于纳米结构载体,以形成腐蚀抑制剂 / 纳米结构载体组合。在一些实施方式中,所述方法还包括从腐蚀抑制剂 / 纳米结构载体组合释放腐蚀抑制剂。

[0010] 在进一步的实施方式中,将腐蚀抑制剂 / 纳米结构载体组合与润滑剂、弹性体或涂层组合,放置在金属表面的基质内,位于实心封装轴承内,或其组合。

[0011] 在实施方式中,在金属表面正常磨损后,在标准作业条件下,和 / 或在达到触发条件后,释放腐蚀抑制剂。在另一种实施方式中,随着时间推移,或者在条件变化后例如在压力、温度或 pH 变化后,释放腐蚀抑制剂。

[0012] 在又进一步的实施方式中,腐蚀抑制剂位于与油田工具相邻的位置处,所述油田工具例如钻头、转子、定子、马达、泵、驱动轴组件、旁通阀(dump sub)、轴承组件、防喷器(BOP)、封隔器、钻杆、管道、套管、完井工具、采油工具、打捞工具、搅拌器、稳定器、扶正器及其组合。

[0013] 在实施方式中,腐蚀抑制剂位于一个或多个被称为弹性体的弹性部件内。在一些实施方式中,该弹性体在标准作业条件下能渗透腐蚀抑制剂并且能够从弹性体释放腐蚀抑制剂。在一些实施方式中,该弹性体在标准作业条件下不能渗透腐蚀抑制剂,在外加(imposed)条件下能渗透腐蚀抑制剂。在一些情况下,该弹性体在压力变化、温度变化、pH 变化时能渗透腐蚀抑制剂,或随着时间推移能越来越多地渗透腐蚀抑制剂。

[0014] 本文中公开了用于抑制腐蚀的组合物,所述组合物包含具有结合的腐蚀抑制剂的纳米结构载体,其形成腐蚀抑制剂 / 纳米结构载体组合。在一些实施方式中,腐蚀抑制剂 / 纳米结构载体组合选自石墨烯、纳米管、纳米角、纳米晶格及其组合。在一些实施方式中,该腐蚀抑制剂 / 纳米结构载体组合位于与油田工具相邻的位置处,所述油田工具例如钻头、转子、定子、马达、泵、驱动轴组件、旁通阀、轴承组件、防喷器、封隔器、钻杆、管道、套管、完井工具、采油工具、打捞工具、搅拌器、稳定器、扶正器及其组合。

[0015] 在实施方式中,防止腐蚀的方法包括:将腐蚀抑制剂与纳米结构载体组合,将该腐蚀抑制剂和纳米结构载体包含在弹性体内;和将含有该腐蚀抑制剂的弹性体与受到腐蚀的表面相邻放置,其中该弹性体能渗透腐蚀抑制剂,并且能够从该弹性体释放腐蚀抑制剂。在一些实施方式中,该弹性体位于与油田工具相邻的位置处,所述油田工具例如钻头、转子、定子、马达、泵、驱动轴组件、旁通阀、轴承组件、防喷器、封隔器、钻杆、管道、套管、完井工具、采油工具、打捞工具、搅拌器、稳定器、扶正器及其组合。

## 附图说明

[0016] 图 1 是本发明实施方式的 PC 泵的图。

[0017] 图 2 是本发明实施方式的 PC 泵的转子和定子的横截面图。

[0018] 图 3 是包含本发明实施方式的部件的井底组件的横截面图。

[0019] 图 4 是具有本发明实施方式的轴承组件的井底组件的横截面图。

[0020] 图 5 是具有本发明实施方式的元件的牙轮钻头的图。

[0021] 图 6 是示出具有本发明实施方式的元件的轴承组件的牙轮钻头的横截面图。

[0022] 图 7 是具有本发明实施方式的元件的固定刀具钻头的图。

- [0023] 图 8 是具有本发明实施方式的元件的钻柱稳定器的图。
- [0024] 图 9 是具有本发明实施方式的元件的可变径稳定器的图。
- [0025] 图 10 是具有本发明实施方式的元件的扶正器的图。
- [0026] 图 11 是具有本发明实施方式的元件的搅拌器的图。
- [0027] 图 12 是具有本发明实施方式的元件的封隔器的图。
- [0028] 图 13 是具有本发明实施方式的元件的打捞工具的图。
- [0029] 图 14 是具有本发明实施方式的元件的防喷器的图。
- [0030] 图 15 是具有本发明实施方式的元件的防喷器的图。

### 具体实施方式

[0031] 本发明包括目的在于在需要时局部和广泛释放和分布腐蚀抑制剂的方法和组合物。

[0032] 腐蚀抑制剂大体上可被分成两大类：一类通过氧化效应增强天然保护性氧化膜的形成；一类通过选择性吸附在金属表面上并产生防止腐蚀剂进入该表面的屏障来抑制腐蚀。在前一组中的材料诸如无机铬酸盐、无机硝酸盐、钼酸盐和有机硝酸酯。后一组包括的材料诸如碳酸盐、硅酸盐和磷酸盐以及含有杂原子例如氮、硫、磷和氧的有机分子（例如，诸如邻氨基苯甲酸、硫醇、有机膦酸酯和有机羧酸酯的材料）。这些材料中的一些还起到阴极氧还原反应的毒物的作用，所述阴极氧还原反应与金属阳极溶解相关联。阴极反应的变慢使整体腐蚀反应变慢。

[0033] 在各种实施方式中，可以使用如上所述的任何腐蚀抑制剂或者两种或更多种腐蚀抑制剂的任何组合来提供对金属表面腐蚀的充分抑制。在一些情况下，金属表面包括由金属或合金制成的表面。在实施方式中，腐蚀抑制剂对由选自以下的金属或合金制成的表面有效：铝、钢、不锈钢、黄铜、青铜、碳钢、铜、含铁材料、铁、镁、镍、钛和锌。在另一种实施方式中，腐蚀抑制剂对由选自以下的材料制成的表面有效：铝、铝合金、不锈钢、碳钢和铸铁。在进一步的实施方式中，腐蚀抑制剂对由选自以下的材料制成的表面有效：合金钢、不锈钢、碳钢、铸铁和含铁材料。

[0034] 从不同的角度来看，腐蚀抑制剂可被分成以下几类：钝化抑制剂、阴极抑制剂、有机抑制剂、沉淀抑制剂和气相腐蚀抑制剂。在实施方式中，腐蚀抑制剂选自可溶性铬酸盐、钼酸盐、钼酸盐和钒酸盐。在实施方式中，腐蚀抑制剂是选自弱酸、羧酸盐和胺硫醇的有机腐蚀抑制剂。在实施方式中，腐蚀抑制剂是有机阴离子和阳离子的组合，其提供增强的腐蚀保护。

[0035] 在进一步的实施方式中，使用纳米结构载体来将腐蚀抑制剂供应至油田中的所需位置。在各种实施方式中，载体具有以不可浸出或可缓慢浸出的形式保持腐蚀抑制剂的能力，直到金属腐蚀的发生触发了腐蚀抑制剂的释放，或者当通过触发机制例如条件（例如，温度或压力）的变化而释放了腐蚀抑制剂时这样的时间。在实施方式中，使用纳米结构载体提高了腐蚀抑制剂的寿命（或腐蚀抑制剂的有效性持续时间）。在实施方式中，可使用任何纳米结构载体，其中纳米结构载体能够以不可浸出或可缓慢浸出的方式保持或包含腐蚀抑制剂，直到触发机制被激活。

[0036] 在实施方式中，将用于供应腐蚀抑制剂的纳米结构载体添加至载体例如润滑脂。

在一些实施方式中,这种载体包括油、润滑剂、液压液、钻井液、完井液等。在实施方式中,在将润滑脂添加至所选择的一件机械设备上的易受腐蚀的位置之前,将腐蚀抑制剂/纳米结构载体组合与润滑脂混合。在各种实施方式中,将其中含有该组合的润滑脂添加至下列位置,诸如泵内的润滑脂密封件以及机械设备的所有易受腐蚀的金属表面。在实施方式中,一件机械设备中的至少大部分润滑脂接头都含有含有腐蚀抑制剂/纳米结构载体组合的润滑脂。在另一种实施方式中,一件机械设备中的所有润滑脂接头都含有含有腐蚀抑制剂/纳米结构载体组合的润滑脂。在实施方式中,一件机械设备中的至少大部分润滑脂密封件都含有含有腐蚀抑制剂/纳米结构载体组合的润滑脂。在另一种实施方式中,一件机械设备中的所有润滑脂密封件都含有含有腐蚀抑制剂/纳米结构载体组合的润滑脂。在一些情况下,含有腐蚀抑制剂的润滑脂不包含粘土纳米粒子。在本公开中,可以使用通常与金属表面一起使用的任何类型的润滑脂。在实施方式中,润滑脂选自:与固体混合的矿物油;与较轻的矿物油混合的重质沥青油;极压润滑脂;辊颈润滑脂;和皂稠化矿物油,包括钠基、钡皂、锂皂或钙皂稠化矿物油及其组合。

[0037] 在实施方式中,用于供应腐蚀抑制剂的纳米结构载体是纳米复合物或具有纳米孔隙率的材料。在一些实施方式中,纳米复合物包括纳米粒子,诸如层状硅酸盐,层状硅酸盐包括粘土。一方面,纳米复合物的至少一个相具有在 0.1-100nm 范围内的至少一个维度。另一方面,纳米复合物的至少一个相具有在 20-70nm 范围内的至少一个维度。在实施方式中,纳米结构载体是碳基材料,诸如碳黑、碳纳米管、碳纳米角、碳纳米芽(nanobud)等。在实施方式中,纳米结构载体是富勒烯。在本文中使用时,纳米粒子是具有在纳米尺度上的三个维度的材料;并且纳米管等是具有在纳米尺度上的两个维度的材料。在本文中使用时,术语“纳米结构”是指至少一个相具有在 0.1-100nm 范围内的至少一个维度的材料。

[0038] 在进一步的实施方式中,纳米结构包括聚合物组合物或组分。在各种实施方式中,这种聚合物包括能够形成聚合物纳米粒子或具有纳米孔隙率的任何聚合物组分或聚合物组分的组合。在实施方式中,在纳米粒子或具有纳米孔隙率的粒子中使用的聚合物包括聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚氧四亚甲基氧对苯二甲酰(polyoxytetramethyleneoxyterephthaloyl)、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚砜、聚芳酯、环氧树脂或聚苯醚树脂。在一些实施方式中,将聚合物与 0.05-30 重量%的层状硅酸盐混合。在一些其他实施方式中,将聚合物与 1-10 重量%的层状硅酸盐混合。在一些进一步的实施方式中,将聚合物与 3-7 重量%的层状硅酸盐混合。这样的重量百分比是基于聚合物-硅酸盐混合物的总重量。在各种实施方式中,在本领域技术人员已知的适当的机械混合器中将聚合物与层状硅酸盐干混。

[0039] 在实施方式中,层状硅酸盐包括诸如粘土的材料。一方面,层状硅酸盐包括 1:1 型层状硅酸盐,其结构为每一个八面体层有一个四面体层。另一方面,层状硅酸盐包括 2:1 型层状硅酸盐,其结构为每一个八面体层有两个四面体层。在一些实施方式中,1:1 型层状硅酸盐包括高岭石、埃洛石、纤蛇纹石等。在一些实施方式中,2:1 型层状硅酸盐包括:蒙皂石矿物,诸如蒙脱石、锂蒙脱石、贝得石和皂石;以及云母矿物,诸如白云母和金云母;滑石;叶腊石;蛭石;和绿泥石。

[0040] 粘土一般性描述了结晶性、片状、二维层状晶格的铝硅酸盐。因而,例如,在本文中蒙皂石、埃洛石、伊利石、高岭石、蒙脱石、坡缕石类的粘土和各种其他类似材料称为粘

土。在本文中使用时,术语“粘土”也指纳米粘土或粘土纳米管、纳米角等。在一些实施方式中,利用粘土作为载体来供应腐蚀抑制剂。在各种实施方式中,腐蚀抑制剂被结合于粘土、被囊封在粘土结构内、或被包含在粘土或粘土基组合物的孔或纳米孔内。在实施方式中,载体是勃姆石或勃姆石基组合物。

[0041] 在实施方式中,层状硅酸盐是金属羟基氧化物。在进一步的实施方式中,金属羟基氧化物选自铁、铝、铜、镁、铬、锌和钛。在一些情况下,用化学物质处理金属羟基氧化物,以对纳米粒子的表面进行改性,并将粒子尺寸缩小为 20-70nm 的范围。在一些情况下,化学处理将有机腐蚀抑制剂锚定至纳米粒子的外表面。在一些其他情况下,化学处理改变所述表面,以产生纳米孔。在实施方式中,腐蚀抑制剂位于纳米粒子结构内、位于纳米粒子之间、位于载体的纳米孔内,或其组合。

[0042] 在实施方式中,金属羟基氧化物是铝金属氢氧化物。在一些情况下,这种铝金属氢氧化物,也被称为勃姆石( $\text{AlOOH}$ ),包括 Sasol North America 公司在生产表面活性剂中作为副产物生产的那些铝金属氢氧化物。在一些情况下,用羧酸例如丙烯酸对这些勃姆石粒子进行表面改性。在一些实施方式中,如果通过 pH 可裂解的羧酸酯键将抑制剂结合于勃姆石表面,则这些表面改性的勃姆石粒子起到在需要时可释放腐蚀抑制剂的载体的作用。在实施方式中,通过在水和勃姆石的存在下加热官能化羧酸来进行勃姆石的初始化学改性。例如,丙烯酸含有活化双键。一旦丙烯酸使勃姆石纳米粒子表面活化,就在具有腐蚀抑制剂的水中加热表面改性后的纳米粒子,导致腐蚀抑制剂被锚定至纳米粒子,产生含有腐蚀抑制剂的载体。

[0043] 勃姆石和假勃姆石是通式为  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的铝羟基氧化物。当  $x=0$  时,该材料被称为勃姆石;当  $x>0$ ,该材料将水包含在它们的晶体结构中时,它们被称为假勃姆石。勃姆石和假勃姆石也被描述为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ,其中,当  $z=1$  时,该材料为勃姆石,并且当  $1<z<2$  时,该材料为假勃姆石。出于本说明书的目的,术语“勃姆石”暗含勃姆石和 / 或假勃姆石。

[0044] 铝羟基氧化物应被广义地解释为包括其表面是勃姆石壳或层或者其表面可被处理形成勃姆石壳或层的任何材料,所述勃姆石具体来说包括:铝金属;氮化铝;氮氧化铝( $\text{AlON}$ ); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的过渡性氧化铝;勃姆石( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ );假勃姆石( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $0<x<1$ );水铝石( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ );以及三羟铝石和三水铝石的铝氢氧化物( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )。

[0045] 铁羟基氧化物也被称为纤铁矿  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ 。勃姆石和假勃姆石具有与纤铁矿同形的晶体结构。铁羟基氧化物和勃姆石的固溶体也是已知的,并且当一种金属或另一种金属都不具有很大的优势时,其可以被称为任一种材料。

[0046] 在实施方式中,通过对载体材料的表面进行改性,将腐蚀抑制剂锚定至纳米结构载体材料例如勃姆石和假勃姆石。在一种实施方式中,使用羧酸将腐蚀抑制剂锚定至载体材料。在 Cook 等的美国专利 6,887,517、6,933,046、6,986,943 和 7,244,498 中公开了对粒子表面进行改性的方法,所述专利的公开内容通过参考以其全文并入本文。

[0047] 在各种实施方式中,处理后的材料表现出用作腐蚀抑制剂载体的益处。利用处理后的纳米结构或具有纳米孔的材料作为载体的一种优点在于,腐蚀抑制剂不可浸出或者以低速率从处理后的载体浸出,这极大地降低了腐蚀抑制剂释放的速率。另一种优点在于,在需要时例如通过利用触发机制来释放抑制剂。



[0048] 在实施方式中,各种触发机制包括:pH、溶解度、压力、温度、化学、机械和基于时间的触发器。在一些情况下,机械触发器包括冲击、表面搅动、磨损、剪切和引起结构变化以促进腐蚀抑制剂释放的任何其他手段。在其他情况下,触发机制包括机制的组合,例如起始化学变化或 pH 变化的机械作用。例如,机械触发器释放化学剂,化学剂继而激活腐蚀抑制剂的释放。所有适当的触发机制都认为在本发明的范围内。

[0049] 某些腐蚀类型导致在受该腐蚀影响的区域中 pH 升高。在这样的情况下,通过在高 pH 下断裂的键将有机腐蚀抑制剂束缚在处理后的纳米结构的表面,从而提供了 pH 依赖性释放机制。在一些实施方式中,当需要时候和 / 或在需要的地方释放腐蚀抑制剂,导致腐蚀抑制剂的更有效的使用。

[0050] 纳米结构载体的某些特性允许使用高浓度的腐蚀抑制剂。使用纳米结构或具有纳米孔的材料作为载体的一种优点在于,它们具有大表面积。该大表面积产生贮存大量腐蚀抑制剂的容量,这允许使用高浓度的腐蚀抑制剂。使用高浓度的腐蚀抑制剂延长了腐蚀抑制剂释放性纳米结构载体的寿命,这向被涂覆的金属提供了改进的保护。处理后的纳米结构载体在需要时释放的特性允许使用高浓度的腐蚀抑制剂。具有高浓度的需要的腐蚀抑制剂的益处在于,当存在腐蚀的触发信号例如高 pH 时,用高剂量的腐蚀抑制剂来应对腐蚀的出现。当在具有液体的混合物中使用,或者作为填料在固体中使用,这些表面改性载体是有用的。

[0051] 在实施方式中,本发明的含有腐蚀抑制剂的组合物适用于易受腐蚀的任何类型的金属表面。在实施方式中,该金属表面包括易受腐蚀的机械设备。在另一种实施方式中,含有腐蚀抑制剂的组合物适用于通常在油田应用中使用的任何类型的机械设备。在进一步的实施方式中,该机械设备包括选自以下的设备:钻头、转子、定子、马达、泵、驱动轴组件、旁通阀、轴承组件、防喷器(BOP)、封隔器、钻杆、管道、套管、完井工具、采油工具、打捞工具、搅拌器、稳定器、扶正器及其组合。在特定实施方式中,含有腐蚀抑制剂的组合物适用于泵的钢转子和定子。

[0052] 在实施方式中,将含有腐蚀抑制剂的纳米结构载体包含在弹性体内,该弹性体位于一件机械设备中的需要的位置处。在实施方式中,将含有腐蚀抑制剂的纳米结构载体分散在弹性体的整个基质内。在实施方式中,将含有腐蚀抑制剂的纳米结构载体分散在定子弹性体的整个基质内,并在使用期间在要求时释放腐蚀抑制剂。在实施方式中,将含有腐蚀抑制剂的纳米结构载体分散在牙轮钻头密封件的弹性体的整个基质内,并在使用期间在要求时释放腐蚀抑制剂。在实施方式中,将含有腐蚀抑制剂的纳米结构载体分散在被放置在防喷器(BOP)中的弹性体的整个基质内,其中在要求时释放腐蚀抑制剂。在实施方式中,将含有腐蚀抑制剂的纳米结构载体分散在被放置在封隔器中的弹性体的整个基质内,其中在要求时释放腐蚀抑制剂。

[0053] 在实施方式中,将腐蚀抑制剂纳米结构载体例如层状硅酸盐包含在弹性体内,该弹性体位于一件机械设备中的需要的位置处,或者结合于一件机械设备。在一些情况下,弹性体含有纳米结构载体和腐蚀抑制剂。在一些情况下,弹性体不能渗透纳米结构载体,而能渗透腐蚀抑制剂,从而使得腐蚀抑制剂能够以已知速率或者在某些外加条件下被释放通过弹性体。在一种实施方式中,弹性体在已知条件范围内能渗透腐蚀抑制剂。例如,弹性体在正常作业条件下能以已知速率渗透腐蚀抑制剂,以便在作业的同时以基本恒定的速率释放

腐蚀抑制剂。在替代实施方式中,弹性体在异常作业条件下能渗透腐蚀抑制剂,以便在外加了条件变化例如外加的压力升高或增加后,释放腐蚀抑制剂。

[0054] 在实施方式中,将含有腐蚀抑制剂的纳米结构载体包含在位于机械设备的至少一部分上的涂层内。在实施方式中,该涂层包括密封剂、碳化钨涂层、铬密封剂或环氧树脂。可在机械设备上的任何需要的位置中使用该涂层。在进一步的实施方式中,将具有含有腐蚀抑制剂的纳米结构载体的涂层施加到易受腐蚀的机械设备区域。

[0055] 一方面,动力段转子在外表面上具有保护性涂层,其中该涂层含有抑制腐蚀的添加剂,其中有机腐蚀抑制剂被锚定于具有大表面积的纳米结构。在需要时或在发生触发事件后释放腐蚀抑制剂。在一些实施方式中,将腐蚀抑制剂作为树脂的一部分施加在外表面上,当发生腐蚀时从所述树脂释放腐蚀抑制剂。在一些其他实施方式中,腐蚀抑制剂被放置在位于转子腔中或结合于转子外径的贮存器或囊状体中,在需要时从所述贮存器或囊状体释放腐蚀抑制剂以停止或延缓腐蚀。

[0056] 在某些实施方式中,在该领域的工作人员的控制下释放腐蚀抑制剂。在实施方式中,通过压力升高引起腐蚀抑制剂的释放,压力升高由该领域的工作人员进行控制。压力升高被施加至载体,导致腐蚀抑制剂的释放。

[0057] 在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在一件机械设备的基质内。在一些情况下,将腐蚀抑制剂包含在钻头的一部分的基质内,并在含有抑制剂的这部分磨损掉后释放腐蚀抑制剂。在实施方式中,将腐蚀抑制剂分散在一件机械设备的一部分例如表面上的包覆层的整个基质内。随着包覆层被侵蚀,释放出腐蚀抑制剂。在一些其他实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在已知经历侵蚀的区域中的一件机械设备的附加件的基质内。例如,将腐蚀抑制剂包含在插入件的基质内,该插入件被放置在高侵蚀区内,例如其中安置有载有固体的流体的显著料流的位置。在插入件被该流体料流自然侵蚀后,释放出被包含在插入件的基质内的腐蚀抑制剂。

[0058] 图 1 是本发明实施方式的螺杆(PC)泵的横截面图。PC 泵 10 包括被包含在壳体 16 中的转子 12 和定子 14。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在 PC 泵 10 的转子 12、定子 14、壳体 16 或其他部分的基质内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在 PC 泵 10 的转子 12、定子 14、壳体 16 或其他部分例如轴承或密封件(未示出)的涂层内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在定子 14 的弹性体部分内。

[0059] 图 2 是本发明实施方式的 PC 泵的转子和定子的横截面图。PC 泵 10 包括被包含在壳体 16 中的转子 12 和定子 14。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在 PC 泵 10 的转子 12、定子 14、壳体 16 或其他部分的基质内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在 PC 泵 10 的转子 12、定子 14、壳体 16 或其他部分例如轴承或密封件(未示出)的涂层内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在定子 14 的弹性体部分内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在被用于为井下工具或钻头产生扭矩的 PC 泵 10 中,或者包含在被用作提升泵以从井中升高产液的 PC 泵 10 中。

[0060] 图 3 是具有本发明实施方式的部件的井底组件(BHA)19 的图。BHA 包括具有驱动部件 21 的泥浆马达部分 20、具有通用接头 23 的驱动轴组件 22、稳定器 24 和钻头 25。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在马达部件 21 例如如上与图 1 和 2 中的 PC 泵 10 一起描述的转子和定子的基质内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在驱动轴组件 22 的任何部件或通

用接头 23 内,包括被包含在其中的任何弹性部分或密封件。在进一步的实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在稳定器 24 或钻头 25 的基质内。在实施方式中,BHA19 从钻杆或挠性管道悬置。

[0061] 图 4 是具有本发明实施方式的轴承组件 27 的 BHA26 的图。轴承组件 27 含有轴承 28、密封件(未示出)和允许钻探泥浆穿过到达钻头 29 的通道。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在轴承组件 27 的基质内以及轴承内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在轴承组件 27 内的磨损表面中,以使得能够释放腐蚀抑制剂。在实施方式中,轴承组件中的密封件是有弹性的。在实施方式中,将腐蚀抑制剂和 / 或纳米结构载体包含在该弹性密封件内。

[0062] 图 5 是具有本发明实施方式的元件的钻头 30 的图。该钻头具有外表面 32、一个或多个切割元件 34、一个或多个喷嘴 36,可以含有凹陷区域 38 并且可以含有轴承 40。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在钻头的基质内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在表面 32 的一部分上的涂层的基质例如耐磨堆焊材料内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在喷嘴 36 的基质内或与喷嘴 36 相邻的位置,以便通过喷嘴 36 的钻井液料流使得能够释放腐蚀抑制剂,例如通过喷嘴或其附件的已知侵蚀速率。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在轴承 40 或密封件的基质内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在插入件例如被放置在钻头的凹陷区域 38 中的插入件内。

[0063] 在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在用于在腐蚀性环境中使用的任何轴承组件的基质内。作为非限制性实例,图 6 示出了具有本发明实施方式的元件的牙轮钻头的横截面图。马达、泵和防喷器的轴承组件以及钻柱工具也可以具有类似于图 6 所示的本发明实施方式的元件。在实施方式中,将腐蚀抑制剂和 / 或纳米结构载体包含在弹性密封件 42 内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在被储存在贮存器 44 中用于润滑轴承 46 的润滑剂中。在进一步的实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在轴承主轴 48 内或轴承组件中的另一个磨损表面内,以使得能够释放腐蚀抑制剂。

[0064] 图 7 是是具有本发明实施方式的元件的固定刀具钻头 70 的图。该钻头具有外表面 72、在一个或多个浆叶 75 上的一个或多个切割元件 74、一个或多个喷嘴 76,可以含有凹陷区域 78 并且可以含有耐磨插入件 79。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在钻头的基质内,并包含在表面 72 的一部分上的涂层的基质例如耐磨堆焊材料内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在喷嘴 76 的基质内或与喷嘴 76 相邻的位置,以便通过喷嘴 76 的钻井液料流使得能够释放腐蚀抑制剂,例如通过喷嘴或其附件的已知侵蚀速率。在进一步的实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在浆叶 75 的基质内,以便浆叶 75 的侵蚀使得能够释放腐蚀抑制剂。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在切割元件 74 或被放置在凹陷区域 78 中的插入件 79 内。

[0065] 图 8 是具有本发明实施方式的元件的钻柱稳定器的图。该稳定器具有外表面 80、一个或多个浆叶 81 和一个或多个凹陷区域 82。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在稳定器的基质内,并且包含在表面 80 的一部分上的涂层的基质例如耐磨堆焊材料内。在另一种实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在浆叶 81 或凹陷区域 82 内,以便浆叶 81 和凹陷区域 82 的侵蚀使得能够释放腐蚀抑制剂。

[0066] 图 9 是具有本发明实施方式的元件的可变径稳定器的图。该可变径稳定器具有外表面 90、一个或多个浆叶 91、一个或多个凹陷区域 92 和多个致动活塞 93。在实施方式中,与图 8 中的稳定器类似,将腐蚀抑制剂包含在可变径稳定器的基质内、外表面 90 上的涂层

的基质内、桨叶 91 内、或凹陷区域 92 内。在进一步的实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在活塞 93 内。在实施方式中,可变径稳定器包括密封件(未示出),所述密封件是有弹性的并包含腐蚀抑制剂和 / 或纳米结构载体。

[0067] 图 10 是具有本发明实施方式的元件的扶正器 100 的图。扶正器 100 具有多个翼 101,其可以为弓形弹簧或其他扶正机构;以及至少一个套环 102 以结合于井下管线 103。在实施方式中,井下管线 103 是金属丝或管状构件例如挠性管道。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在多个翼 101、或套环 102 或管线 103 或其组合内。在实施方式中,多个翼 101、套环 102 或管线 103 包括弹性体,并且腐蚀抑制剂和 / 或纳米结构载体被包含在其中。

[0068] 图 11 是具有本发明实施方式的元件的搅拌器的图。搅拌器 110 具有内部振荡构件 111、振荡通道 112 和密封件(未示出)。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在振荡构件 111、振荡通道 112 或密封件的基质内。在进一步的实施方式中,振荡构件 111、振荡通道 112 或密封件包括弹性元件并且包含腐蚀抑制剂和 / 或纳米结构载体。

[0069] 图 12 是具有本发明实施方式的元件的封隔器的图。在实施方式中,封隔器 120 具有主体 122、封隔元件 124 和定位元件(seating element) 126。在实施方式中,封隔元件 124 包括弹性化合物。在实施方式中,封隔元件 124 被轴向压缩,并因此在径向方向上膨胀,以形成相对于套管或井眼的密封件。在实施方式中,封隔元件还在径向方向上液压膨胀,以形成相对于套管或井眼的密封件。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在封隔元件 124 内,并在封隔元件 124 被压缩时以受控方式释放腐蚀抑制剂。在实施方式中,定位元件 126 包含当被致动时定位或固定于套管或井眼的表面。在实施方式中,迫使定位元件 126 在径向方向上膨胀,以接触套管或井眼并与套管或井眼啮合,以便封隔件 120 抵抗在井内移动。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在封隔器 120 的主体 122、封隔元件 124、定位元件 126 或者无论本文是否示出或描述的其他部分的基质内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在封隔器 120 的主体 122、封隔元件 124、定位元件 126 或其他部分的涂层内。

[0070] 图 13 是具有本发明实施方式的元件的打捞工具的图。打捞工具 130 具有螺瓦 131、引导器 132、螺瓦控制器 133、封隔器 134 和打捞筒 135。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在螺瓦 131、引导器 132、螺瓦控制器 133、或打捞筒 135 的基质内。在实施方式中,随着这些部件磨损,释放腐蚀抑制剂。在实施方式中,封隔器 134 是弹性体,并且包含腐蚀抑制剂和 / 或纳米结构载体。图 13 是打捞工具的非限制性实例。许多其他类型的打捞工具可在部件的基质内包含腐蚀抑制剂。

[0071] 图 14 是具有本发明实施方式的元件的防喷器部件的图。防喷器具有闸板轴 140、闸板活塞 142、锁定活塞 144、内表面 146、至少一个密封件 148 和外表面 150。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在防喷器的基质内,并且包含在外表面 150 的一部分上的涂层的基质内。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在用于润滑闸板轴 140、闸板活塞 142 或锁定活塞 144 的润滑剂中。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在用于致动闸板轴 140、闸板活塞 142 或锁定活塞 144 的液压液(未示出)中。在实施方式中,将腐蚀抑制剂和 / 或纳米结构载体包含在弹性密封件 148 内或包含在内表面 146 的基质内。图 15 示出了完整组装的防喷器 152。在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在可能遇到腐蚀性环境的防喷器 150 外表面的一部分上的涂层的基质内。

[0072] 在实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在钻柱或井下组件的可能遇到腐蚀性环境的任

何部件的基质内,所述部件包括提升杆、提升泵、挠性管道、钻杆或套管。在进一步的实施方式中,将腐蚀抑制剂包含在钻柱的可能遇到腐蚀性环境的任何部件上的涂层的基质内,所述部件包括钻头、转子、定子、马达、泵、驱动轴组件、旁通阀、轴承组件、防喷器(BOP)、封隔器、钻杆、管道、套管、完井工具、采油工具、打捞工具、搅拌器、稳定器、扶正器及其组合。

[0073] 本文中使用了各种术语,所使用的术语以其在本文中未被定义的程度进行使用,它们应被给予相关领域的技术人员已给予这些术语的最广泛的定义,正如在已印刷的出版物和授权的专利中所反映的。在本文中使用时,术语“结合”是指以任何方式将两种或更多种材料组合,例如吸附、激活、固定、键合、填充、浸渍等,或其组合。在本文中使用时,术语“相邻”是指紧邻定位,并包括邻接、毗邻、包覆、混合、包埋等,或其组合。在本文中使用时,术语“纳米结构”是指具有至少一个小于 100nm 的维度的材料。在本文中使用时,术语“聚合物组分”是指纳米复合物的聚合物相。在本文中使用时,术语“载体”是指用于供应腐蚀抑制剂的介质。在本文中使用时,术语“腐蚀抑制剂”包括降低金属或合金的腐蚀速率的化合物。

[0074] 取决于上下文,本文中对“发明”的所有指称在一些情况下可以仅指某些具体实施方式。在其他情况下,它可以指一项或更多项,但不一定是全部权利要求中所述的主体。虽然上文涉及本发明的实施方式、版本和实例,这些实施方式、版本和实例被包含在上文中,使得当将本专利的信息与可获得的信息和技术组合时,本领域的普通技术人员能够做出并使用本发明,但本发明不仅限于这些具体实施方式、版本和实例。在不偏离本发明的基本范围的情况下,可设想出本发明的其他和进一步的实施方式、版本和实例。

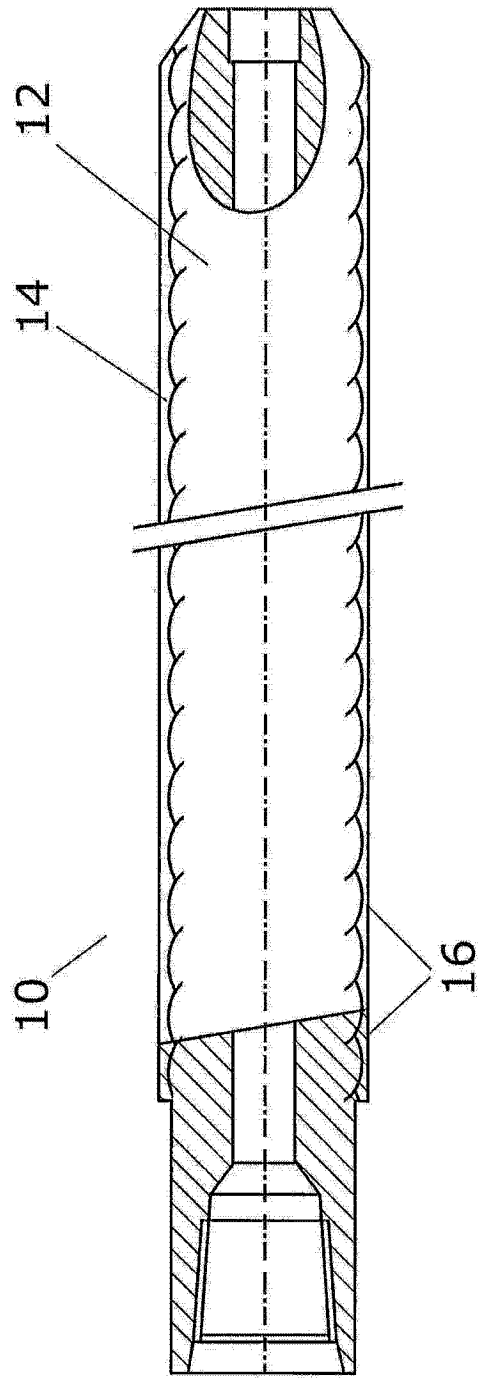


图 1

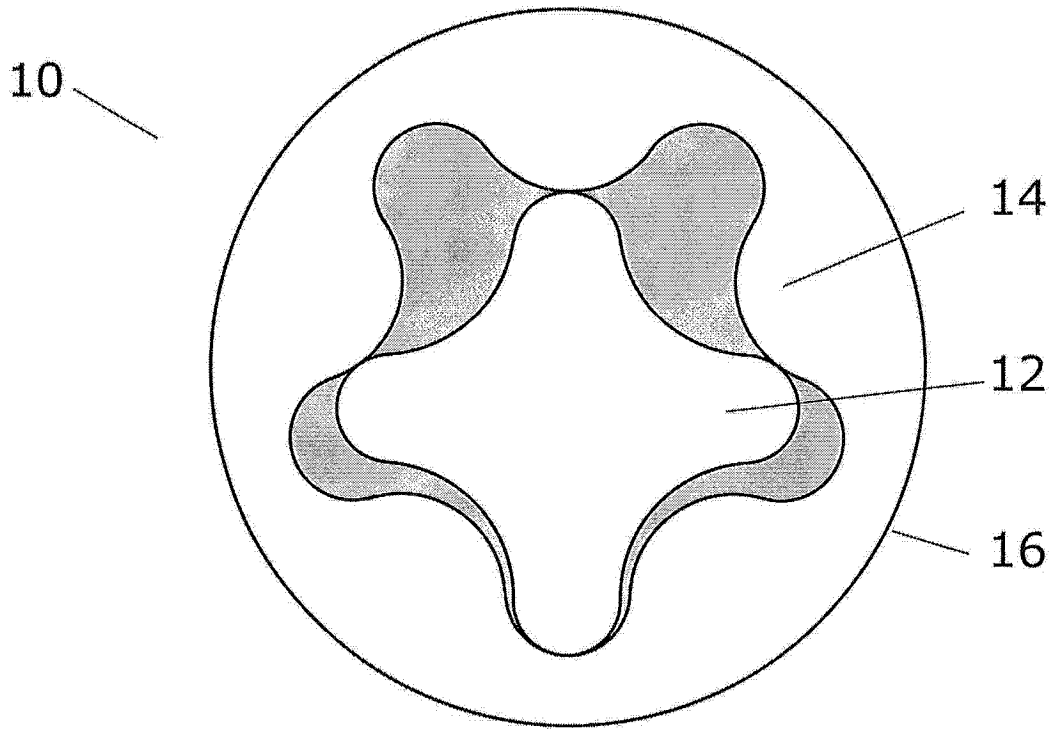


图 2

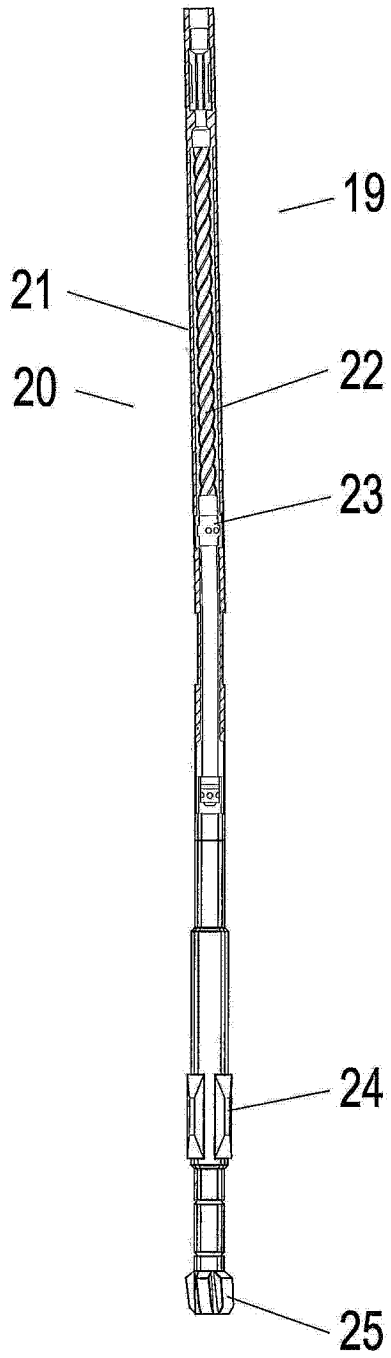


图 3

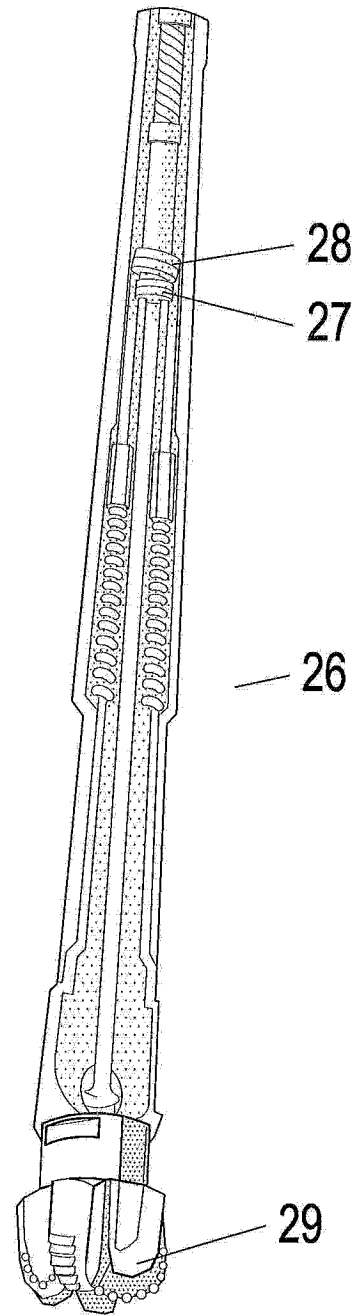


图 4



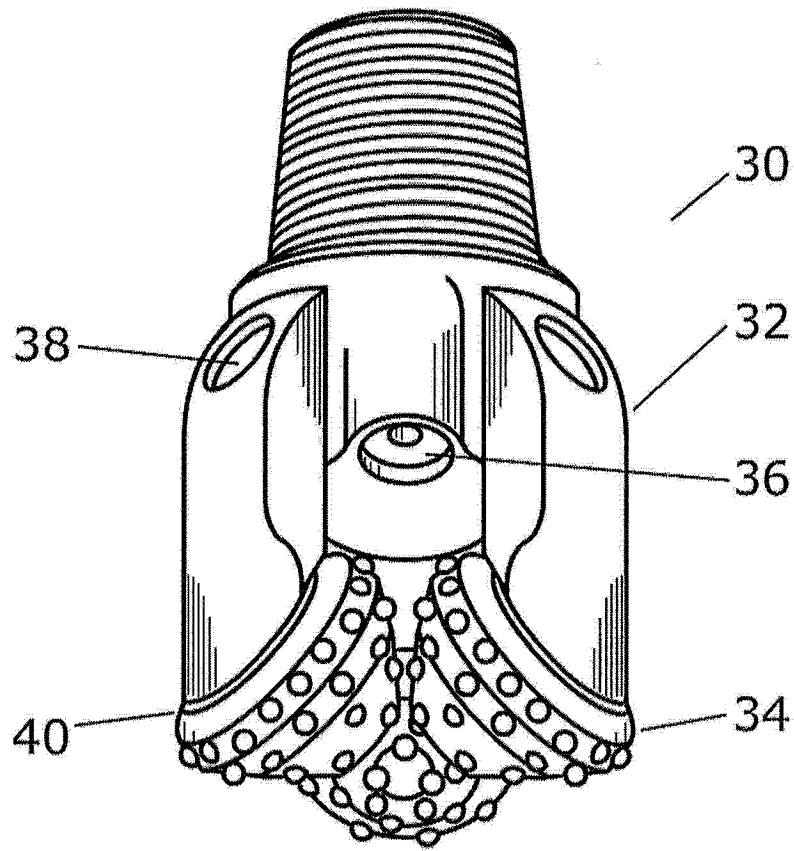


图 5

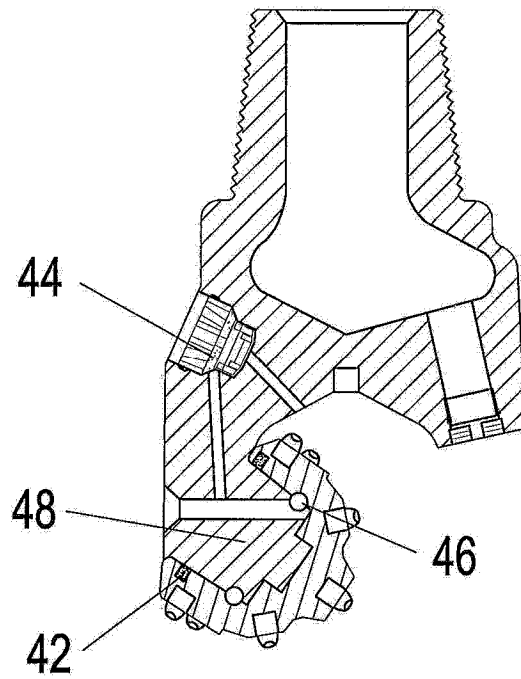


图 6

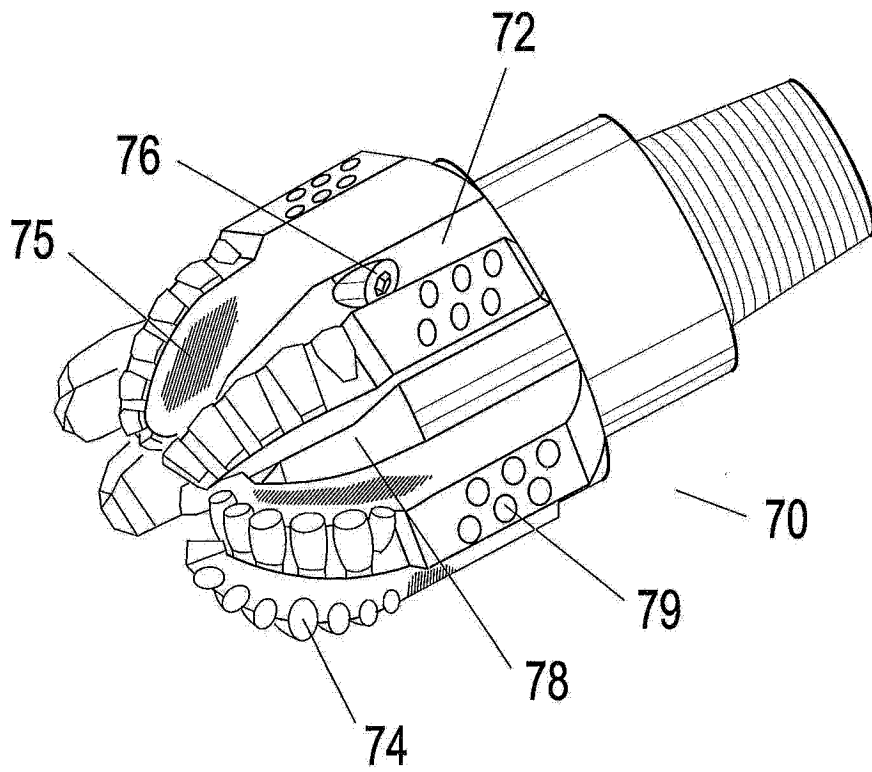


图 7

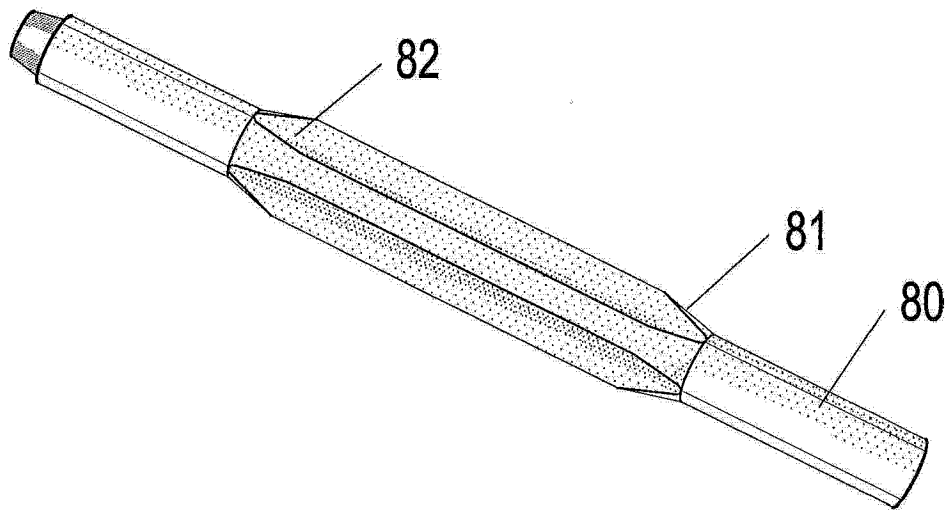


图 8

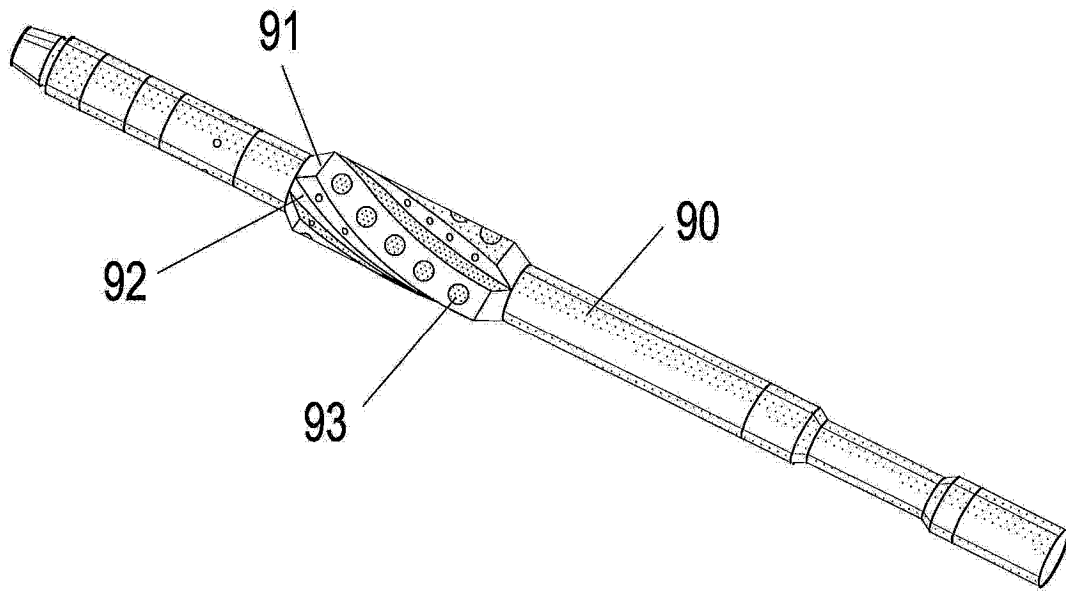


图 9

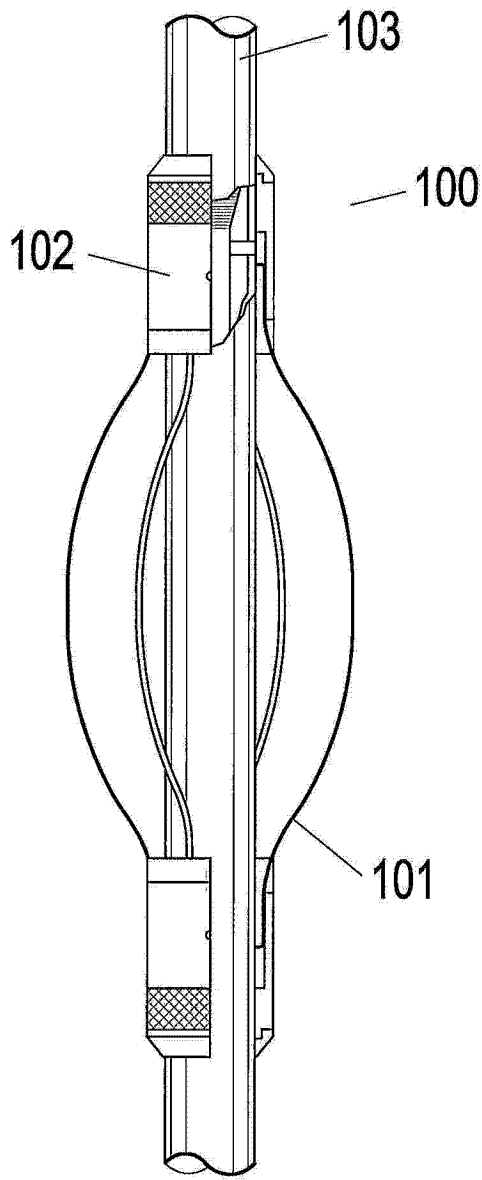


图 10

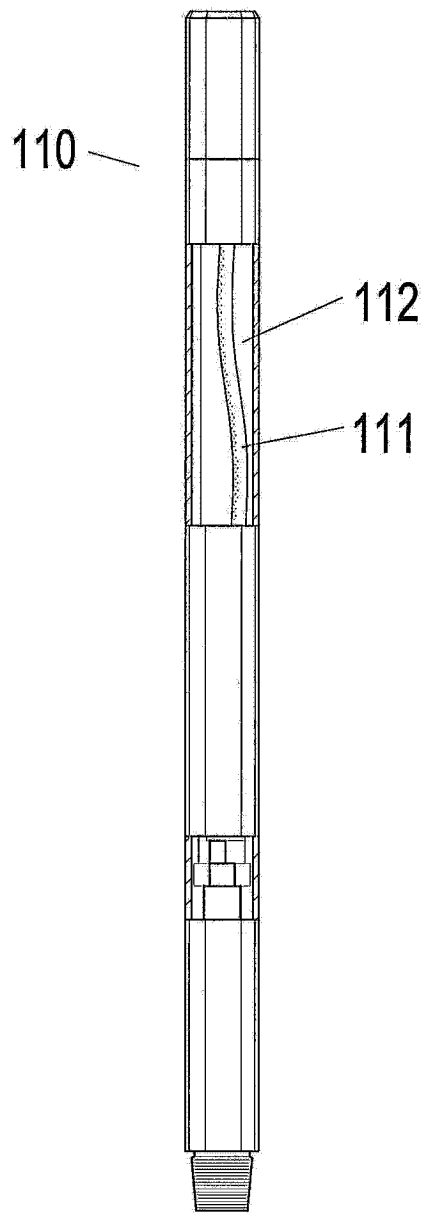


图 11

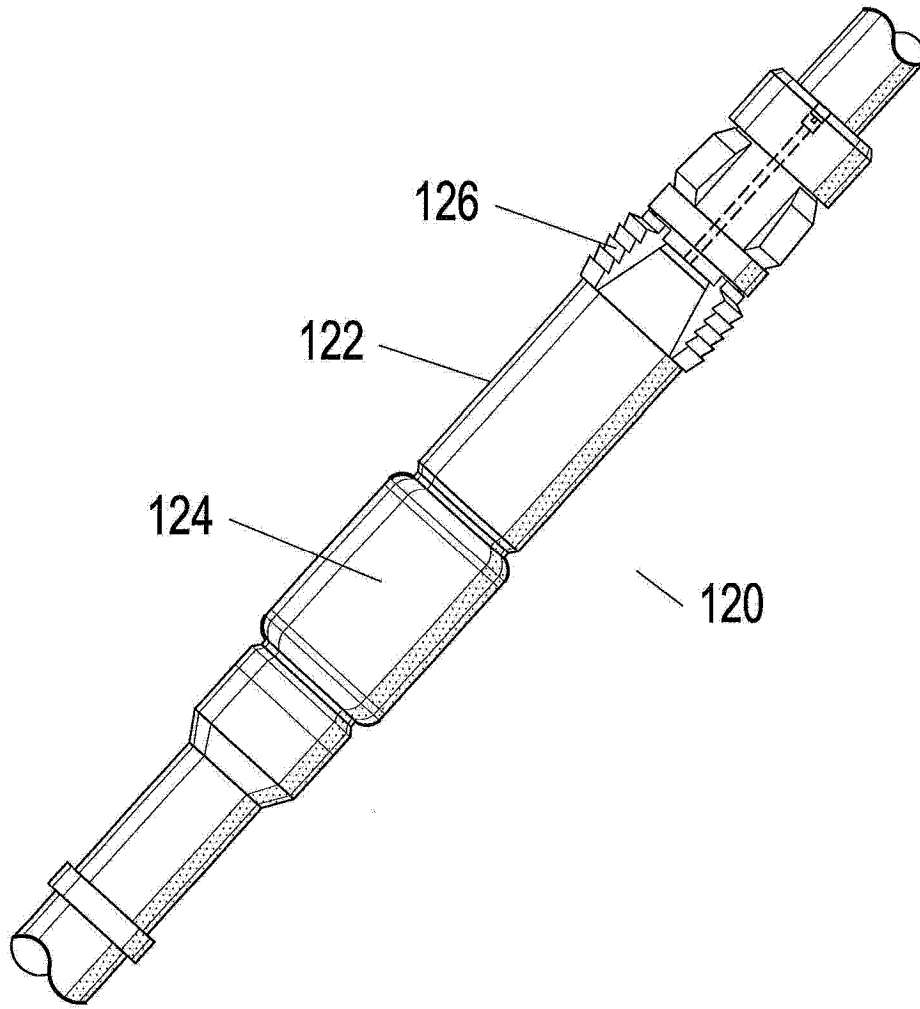


图 12

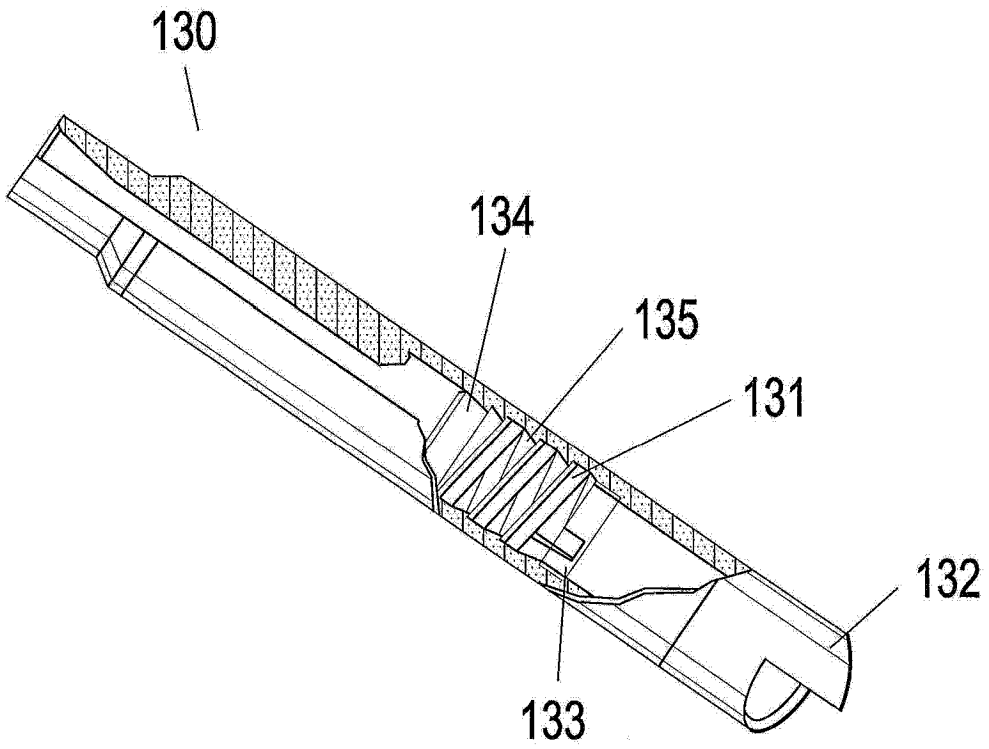


图 13

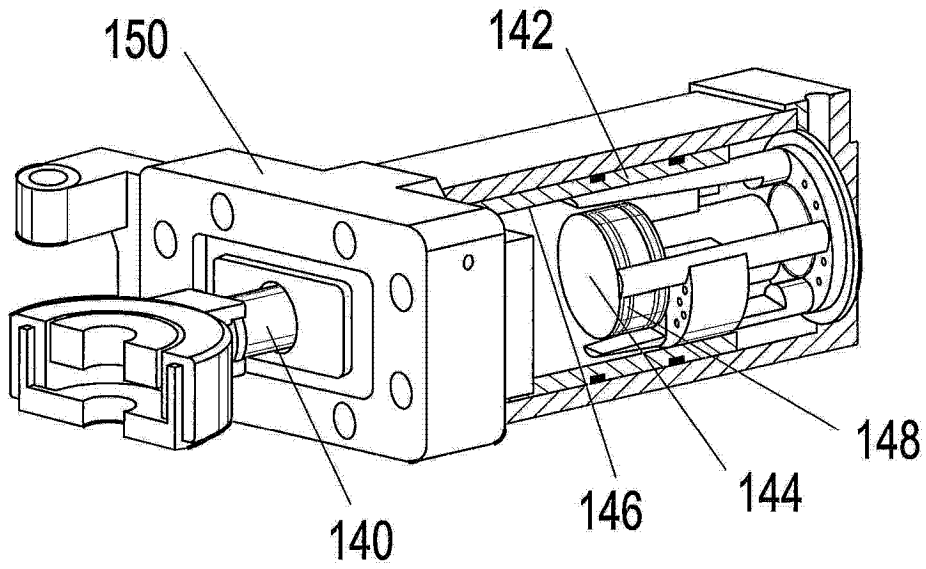


图 14

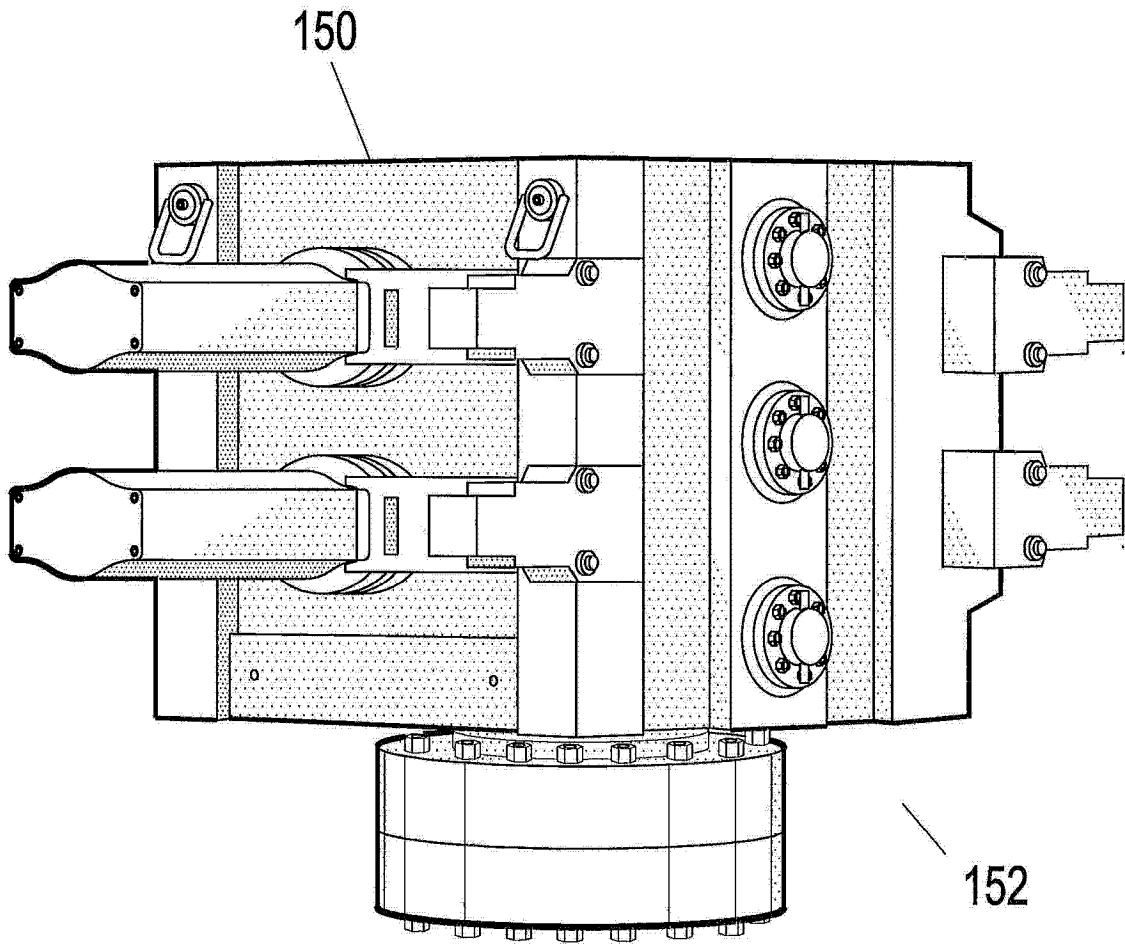


图 15